

①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift
⑪ DE 30 42 468 A 1

⑤① Int. Cl. 3:
C 07 C 57/05

⑳ Aktenzeichen: P 30 42 468.1
㉔ Anmeldetag: 11. 11. 80
㉕ Offenlegungstag: 11. 6. 81

DE 30 42 468 A 1

㉔ Unionspriorität: ㉔ ㉔ ㉔
19.11.79 JP P149871-79

㉔ Erfinder:
Kadowaki, Kokju; Sarumaru, Kohei, Ibaraki, JP; Shibano,
Takeshi, Yokkaichi, Mie, JP

㉔ Anmelder:
Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd., Tokyo, JP

㉔ Vertreter:
Haßler, W., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 5880
Lüdenscheid

㉔ Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure

DE 30 42 468 A 1

3042468

Dr. Werner Heßler
PATENTANWALT
Asenberg 62, Postfach 17
5880 LUDENSCHIED

Ludenscheid, den 10. November 1980
A 30 168

Anmelderin: Firma Mitsubishi Petrochemical Company Ltd.
5-2, Marunouchi 2-Chome, Chiyoda
Tokyo, Japan

Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure

Patentanspruch

1 Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure durch eine zweistufige
katalytische Gasphasenoxidation, wonach ein Propylen, molekularer Sauer-
stoff und Dampf enthaltendes Gasgemisch in der ersten Stufe einer
katalytischen Oxidationsreaktion unterzogen wird, wodurch Propylen
5 hauptsächlich in Acrolein umgewandelt wird, und wonach die in der er-
sten katalytischen Oxidationsreaktionsstufe gebildeten Gase in einer
zweiten Stufe einer katalytischen Oxidationsreaktion unterzogen wer-
den, gekennzeichnet durch folgende Verfahrensbedingungen:

- A. mindestens die erste Reaktionsstufe wird in einer Reaktionszone
10 durchgeführt, in der die folgenden Bedingungen herrschen
- (1) die Reaktionszone umfaßt eine Mehrzahl langgestreckter Re-
aktionseinheitszonen, die sich in Gasströmungsrichtung er-
strecken und parallel zueinander angeordnet sind;
 - (2) jede Reaktionseinheitszone umfaßt einen Reaktionsbereich mit
15 einem Oxidationskatalysatorbett und einen Kühlbereich
mit einem inerten Feststoffbett, der in Gasabströmrichtung
an den Reaktionsbereich anschließt;
 - (3) die Reaktionen des Reaktionsbereichs und des Kühlbereichs
werden jeweils unabhängig voneinander geregelt;
- 20 B. die in die erste Reaktionsstufe eingeleiteten Gase erfüllen die
folgenden Bedingungen:
- Molverhältnis molekularer Sauerstoff/Propylen 1,17 bis 1,66,
 - Molverhältnis Dampf/Propylen gleich oder kleiner als 4,
 - Propylenkonzentration zwischen 7 und 15 Prozent,
 - 25 Gasdruck zwischen 0,4 und 1,5 bar;

130024/0731

BAD ORIGINAL

- C. die in den Reaktionsbereichen der Reaktionseinheitszonen der ersten Reaktionsstufe gebildeten Gase werden in den Kühlbereichen auf eine Temperatur von 280 °C oder weniger abgekühlt;
- D. die in der ersten Oxidationsreaktionsstufe gebildeten Gase werden
- 5 für den Einsatz in der zweiten Reaktionsstufe durch Zusatz eines Gasgemisches aus molekularem Sauerstoff und Dampf so abgewandelt, daß die Bedingungen erfüllt sind:
- Molverhältnis molekularer Sauerstoff/Propylen 1,75 bis 2,5,
Molverhältnis Dampf/Propylen 1 bis 5,
- 10 Gastemperatur 280 °C oder weniger;
- die Molverhältnisse sind auf die jeweiligen Gesamtmengen einschließlich der der ersten Oxidationsreaktion ausgesetzten Gase bezogen.

130024/0731

BAD ORIGINAL

Dr. Werner Haßler
PATENTANWALT
Asenbürg 12, Postfach 1704
5890 LUDENSCHIED

Ludenscheid, den 10. November 1936
A 80 163

Anmelderin: Firma Mitsubishi Petrochemical Company Ltd.
5-2, Marunouchi 2-Chome, Chiyoda
Tokyo, Japan

Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure durch eine zweistufige katalytische Gasphasenoxidation, wonach ein Propylen, moluklaren Sauerstoff und Dampf enthaltendes Gasgemisch in der ersten Stufe einer katalytischen Oxidationsreaktion unterzogen wird, wodurch Propylen hauptsächlich in Acrolein umgewandelt wird, und wonach die in der ersten katalytischen Oxidationsreaktionsstufe gebildeten Gase in einer zweiten Stufe einer katalytischen Oxidationsreaktion unterzogen werden.

Als Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure ist das Verfahren der katalytischen Propylenoxidation in zwei Stufen in der Gasphase unter Verwendung von Luft bekannt und wird in technischem Maßstab angewendet. In der ersten Stufe dieses Verfahrens wird Propylen mit Luft und Dampf oder einem inerten Gas, wie Stickstoff, gemischt und in das System eingeleitet, um dadurch Propylen hauptsächlich in Acrolein und in als Nebenprodukt anfallende Acrylsäure umzuwandeln. Das Auslaßgas der ersten Stufe wird dann in unveränderter Form ohne Abtrennung von Reaktionsprodukten in den Reaktor der zweiten Stufe eingeleitet.

Eine Abwandlung dieses Zweistufenverfahrens ist ebenfalls bekannt, wonach Sauerstoff, der zur Durchführung der Reaktion in der zweiten Stufe erforderlich ist, oder Dampf nochmals dem genannten Auslaßgas zugefügt werden.

In der zweiten Stufe wird Acrolein hauptsächlich in Acrylsäure umgewandelt. Die so gebildete Acrylsäure wird normalerweise abgekühlt und als wäßrige Lösung abgeschieden. Es erfolgt eine Gewinnung aus dem Gasstrom unter Anwendung von Verfahrensstufen wie einer extraktiven Destillation in der nachfolgenden Reinigungsbehandlung. Dadurch wird die Acrylsäure isoliert. Ein abgewandeltes Verfahren zur Vorküh-

130024/0731

ALL ORIGINAL

lung der Auslaßgase der zweiten Reaktionsstufe und der nachfolgenden Absorption der Acrylsäure durch ein geeignetes Lösungsmittel zur Abtrennung der Acrylsäure ist ebenfalls vorgeschlagen worden.

In dieser katalytischen Oxidation ist der Dampf als eine Komponente der Ausgangsgase für die Katalyse in der zweiten Reaktionsstufe notwendig, durch die Acrolein zu Acrylsäure oxidiert wird. Zusätzlich dient der Dampf auch als Verdünnungsmittel zur Herabsetzung der Explosionsgefahr infolge der Vermischung von Propylen oder Acrolein mit Sauerstoff, die ein explosives Gasgemisch bilden können. Wenn jedoch Dampf in großer Menge als Verdünnungsmittel benutzt wird, wird die wäßrige Lösung der Acrylsäure, die in der Gewinnungsstufe für die Acrylsäure durch übliche Kondensationskühlung erhalten wird, verdünnt sein. Hieraus ergibt sich der Nachteil einer Erhöhung der Kosten zur Abtrennung der Acrylsäure aus der Lösung oder eines Anstiegs der Gewinnungsverluste der Acrylsäure. Da jedoch der Dampf selbst einen großen Kostenfaktor darstellt, ist die Verwendung desselben in größerem Anteil in jedem Fall unwirtschaftlich. Aus diesem Grund ist bereits ein Verfahren vorgeschlagen worden, wonach als Verdünnungsmittel zur Unterdrückung der Bildung einer explosiven Zusammensetzung innerhalb des Bereichs entflammbarer Gemische ein Teil des nach der Wiedergewinnung und Abtrennung von Acrylsäure und Wasser verbleibenden Abgases aus dem Auslaßgas der zweiten Reaktionsstufe durch Kühlung, Wiedergewinnung mit einem Lösungsmittel oder durch ein anderes Verfahren rückgeleitet und anstelle von Dampf eingeführt wird. Das rückgeführte Abgas enthält hauptsächlich Stickstoff, Kohlendioxid, Kohlenmonoxid, jedoch in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen auch nichtumgesetztes Propylen, Acrolein, Sauerstoff und andere Gase. Die JA-AS 30683/1978, JA-OS 108917/1977 und JA-OS 15314/1978 beschreiben Verfahren, bei denen das Abgas der Reaktion zum Einlaß der ersten Stufe zurückgeführt wird. Die JA-OS 36415/1976 beschreibt ein Verfahren, nach dem das Abgas unterteilt und zu der ersten und der zweiten Reaktionsstufe zurückgeführt wird.

Da bei diesen Verfahren in erster Linie die Wirksamkeit der Oxidationskatalysatoren die Leistungsfähigkeit stark beeinflusst, ist eine große Anzahl von Vorschlägen für die Katalysatoren jeder Stufe gemacht worden.

Zum Beispiel sind Katalysatoren für die Oxidation von Propylen zu Acrolein in der ersten Stufe in den JA-AS 17711/1972, 27490/1972, 41322/1972, 42241/1972, 42813/1972, 1645/1973, 4763/1973, 4764/1973,

130024/0731

4765/1973 und anderen beschrieben. Katalysatoren für die Oxidation von Acrolein zu Acrylsäure in der zweiten Reaktionsstufe sind in den JA-AS 12129/1969, 19296/1973, 169/1974, 11371/1974, 10432/1977 und 31326/1977 und den JA-OS 2011/1971, 8360/1972, 43922/1974, 6117/1974, 5 124016/1974, 133317/1974, 25520/1975, 93918/1975, 23589/1977, 29483/1977, 29484/1977 und anderen beschrieben.

Für die meisten dieser Katalysatoren sind Ausbeuten des gewünschten Produkts in einem Durchlauf in der Größe von 90 Prozent oder mehr angegeben. Man kann davon ausgehen, daß für eine wirtschaftliche Durchführung der Verfahren in jeder Stufe gegenwärtig ausreichend hohe Ausbeuten der gewünschten Produkte erzielbar sind. 10

Im Hinblick auf das Ziel einer wirtschaftlichen Herstellung von Acrylsäure ist jedoch die frühere und die gegenwärtige Verfahrenstechnik noch nicht vollständig befriedigend. Ein wichtiges Merkmal, 15 das diesen Stand der Technik beeinflusst, bezieht sich auf die Zusammensetzung der Ausgangsstoffe. Im einzelnen sollte theoretisch ein äquimolarer Sauerstoffanteil für die Oxidation von Propylen zur Bildung von Acrolein in der ersten Verfahrensstufe ausreichend sein. Wenn keine anderen Einschränkungen vorliegen, soll die Verwendung 20 einer Luftmenge des 4,76-fachen, bezogen auf die Propylenmenge, ausreichend sein. Die Propylenkonzentration im Gasgemisch beträgt dann 17,4 Prozent. Bei der technischen Durchführung wird jedoch zumeist eine Propylenkonzentration zwischen 4 und 7 Prozent angewandt. Infolgedessen wird ein Gasüberschuß, der dem überschüssigen Differenzanteil entspricht, in das Reaktionssystem eingeleitet. 25

Als Ausgangsstoffe, die in die zweite Reaktionsstufe eingeleitet werden, sind Sauerstoff zur Umwandlung des in der ersten Stufe gebildeten Acrolein in Acrylsäure (theoretische Sauerstoffmenge $1/2$ Mol des Acrolein) und Dampf in einer Menge der gleichen oder einer größeren Molzahl im Hinblick auf die Katalyse notwendig. Deshalb ist eine 30 Ergänzung von Sauerstoff und Dampf in einer Zwischenstufe erforderlich, wenn die Eintrittsgase der ersten Stufe eine Zusammensetzung nahe der unteren Grenzwerte haben. Es müssen jedoch zahlreiche Schwierigkeiten behoben werden, um ein technisches Verfahren in die Nähe 35 der idealen Verfahrensführung zu bringen. Entsprechende technische Maßnahmen sind erforderlich. Eine solche Maßnahme ist die Anhebung der Selektivität des Katalysators in die Nähe von 100 Prozent des gewünschten Produktes. Eine zweite Maßnahme betrifft die Sicherheit des Verfahrens.

130024/0731

BAD ORIGINAL

Das Verfahren der Einleitung der Ausgangsgase mit hoher Propylenkonzentration in die erste Verfahrensstufe und der Ergänzung von Sauerstoff und Dampf am Auslaß derselben sowie der Einleitung des erhaltenen Gasgemisches in die zweite Reaktionsstufe zur Bildung von Acrylsäure ist aus der JA-OS 25521/1975 bekannt. Danach wird das erhaltene Produkt mit einer hohen Raum-Zeit-Ausbeute erhalten, indem eine spezielle Zusammensetzung der Ausgangsstoffe und ein spezieller Katalysator angewandt werden. Nach Kenntnis der Anmelderin tritt jedoch dabei ein schwer behebbares Problem bei der Abfuhr von Wärme auf. Es ist auch keine Sicherheitsmaßnahme vorgesehen, so daß dieses Verfahren nicht in technischem Maßstab zur Anwendung kommen kann.

Maßnahmen im Hinblick auf die Sicherheit der Verfahrensführung sind die Vermeidung der Ausbildung einer explosiven Zusammensetzung von Propylen, Acrolein und die Vermeidung bzw. Unterdrückung einer durchgehenden oder unkontrollierten Verbrennungsreaktion infolge spontaner Oxidation von Acrolein am Auslaß aus der ersten Reaktionsstufe. Als Maßnahme zur Vermeidung der Ausbildung einer explosiven Zusammensetzung greift man normalerweise zur Beimischung eines inerten Gases, wie Dampf, Stickstoff oder Kohlendioxid, zu den explosiven Gasen, um dadurch ein Gasgemisch außerhalb des Explosionsbereichs oder des Entzündungsbereichs zu erhalten. Da dieser Explosionsbereich in Abhängigkeit von Größen, wie Temperatur, Druck, Verdünnungsgas, schwankt, ist die Auswahl dieser Bedingungen wichtig.

Im Hinblick auf die spontane Verbrennung von Acrolein am Auslaß der ersten Reaktionsstufe sind die nachstehenden Gegenmaßnahmen vorgeschlagen worden. JA-OS 132007/12974 beschreibt ein Verfahren, wonach die gasförmigen Reaktionsprodukte vom Auslaß der Reaktionszone unmittelbar in eine anschließende Wärmeaustauschzone eingeleitet und unter Verwendung von Wasser auf eine Temperatur zwischen 200 und 300 °C abgekühlt werden. JA-OS 36415/1976 beschreibt ein Verfahren, wonach Luft und Abgas zugegeben und mit dem Reaktionsgasgemisch unmittelbar nach dem Verlassen der Katalysatorzone an einer Stelle am Ende der ersten Reaktionsstufe unter plötzlicher Abkühlung auf eine Gemischtemperatur zwischen 150 und 320 °C abgekühlt werden. JA-OS 15314/1978 beschreibt ein Verfahren zur Einengung der Sauerstoffkonzentration und zur Einstellung derselben in einen Bereich von 1,2 bis 1,6 Mol der Propylenkonzentration.

Nach dem Verfahren der JA-OS 132007/1974 tritt eine Schwierigkeit dadurch auf, daß Acrolein vor erfolgter ausreichender Abkühlung

130024/0731

innerhalb der Rohre der Wärmeaustauschzone verbrennen kann. Bei dem Verfahren nach der JA-OS 36415/1976 werden Luft und Abgas dem Reaktionsgasgemisch zusetzt; bevor jedoch diese Gase ausreichend vermischt und abgekühlt sind, kann eine ähnliche Verbrennung von Acrolein auftreten. Nach dem Verfahren der JA-OS 15314/1978 bleibt immer ein Restsauerstoff zurück, da Sauerstoff im Überschuß für die Propylenoxidation benutzt wird. Unter diesen Umständen ist es praktisch unmöglich, die Verbrennung von Acrolein zu unterdrücken. Die genannten Verfahren sind mit diesen und anderen Schwierigkeiten behaftet.

10 Wenn also auch die vorgeschlagenen Verfahren gewisse vorteilhafte Wirkungen haben, kann man kaum sagen, daß diese Verfahren vollständig befriedigen. Ihre praktische Anwendung in technischem Maßstab ist infolgedessen unzureichend.

Aufgabe der Erfindung ist die Bereitstellung eines in industriell-
15 lem Maßstab sicher und wirtschaftlich durchführbaren Verfahrens zur Herstellung von Acrylsäure durch katalytische Oxidation von Propylen. Unter dieser Zielsetzung ist eine Untersuchung der Grundgrößen solcher Oxidationsprozesse einschließlich einer Klarstellung der Kenngrößen der Oxidationskatalysatoren, eine genaue Messung der Explosionsbereiche und eine Messung der spontanen Oxidationsgeschwindigkeit von Acrolein durchgeführt worden. Als Ergebnis konnten einige neue Erkenntnisse gewonnen werden.

Die Erfindung beruht auf diesen neuen Erkenntnissen und umfaßt im allgemeinen Sinne ein Verfahren zur Durchführung einer Propylen-
25 oxidation in hoher Konzentration unter speziellen und genau festgelegten Bedingungen.

Diese Aufgabe wird nach der Erfindung durch folgende Maßnahmen gelöst:

A. mindestens die erste Reaktionsstufe wird in einer Reaktionszone
30 durchgeführt, in der die folgenden Bedingungen herrschen

- (1) die Reaktionszone umfaßt eine Mehrzahl langgestreckter Reaktionseinheitszonen, die sich in Gasströmungsrichtung erstrecken und parallel zueinander angeordnet sind;
- (2) jede Reaktionseinheitszone umfaßt einen Reaktionsbereich mit
35 einem Oxidationskatalysatorbett und einen Kühlbereich mit einem inerten Feststoffbett, der in Gasabströmrichtung an den Reaktionsbereich anschließt;
- (3) die Reaktionen des Reaktionsbereichs und des Kühlbereichs werden jeweils unabhängig voneinander geregelt;

130024/0731

BAD ORIGINAL

B. die in die erste Reaktionsstufe eingeleiteten Gase erfüllen die folgenden Bedingungen:

- Molverhältnis molekularer Sauerstoff/Propylen 1,17 bis 1,66,
 - Molverhältnis Dampf/Propylen gleich oder kleiner als 4,
 - Propylenkonzentration zwischen 7 und 19 Prozent,
 - Gasdruck zwischen 0,4 und 1,5 bar;
- C. die in den Reaktionsbereichen der Reaktionseinheitszonen der ersten Reaktionsstufe gebildeten Gase werden in den Kühlbereichen auf eine Temperatur von 280 °C oder weniger abgekühlt;
- 10 D. die in der ersten Oxidationsreaktionsstufe gebildeten Gase werden für den Einsatz in der zweiten Reaktionsstufe durch Zusatz eines Gasgemisches aus molekularem Sauerstoff und Dampf so abgewandelt, daß die Bedingungen erfüllt sind:

- Molverhältnis molekularer Sauerstoff/Propylen 1,75 bis 2,5,
 - 15 Molverhältnis Dampf/Propylen 1 bis 5,
 - Gastemperatur 230 °C oder weniger;
- die Molverhältnisse sind auf die jeweiligen Gesamtmengen einschließlich der der ersten Oxidationsreaktion ausgesetzten Gase bezogen.

Durch Einführung des Verfahrens nach der Erfindung kann die Propylenkonzentration, die bei bekannten Verfahren zwischen 4 und 7 Prozent beträgt, auf 7 bis 16 Prozent gesteigert werden, wodurch ein Anstieg der Raum-Zeit-Ausbeute erzielbar ist. Da die Propylenkonzentration hoch und die Menge des durch das Reaktionssystem fließenden Gases klein ist, ist auch der Druckverlust klein. Gleichzeitig ist eine 20 Niederdruckreaktion möglich. Außerdem lassen sich Reaktionsbedingungen mit kleiner Volumengeschwindigkeit anwenden, ohne daß dementsprechend die Raum-Zeit-Ausbeute sinkt.

Wenn auch diese vorteilhaften Merkmale unmittelbar zur Herabsetzung der Gesteuungskosten beitragen, bringt die Möglichkeit einer Niederdruckreaktion eine Herabsetzung des Diffusionswiderstandes innerhalb des Katalysatorteilchen und eine Verbesserung der Selektivität. Da die Volumengeschwindigkeit klein gemacht werden kann, bedeutet, daß die Ausbeute des gewünschten Produkts in einem Durchlauf gesteigert werden kann. Zusätzlich kann die Reaktionstemperatur herabgesetzt werden, so daß die Kühlung des Reaktorausgangs erleichtert ist. 25

Ein weiteres vorteilhaftes Merkmal des Verfahrens nach der Erfindung liegt darin, daß die erforderliche Dampfmenge klein ist. Die notwendige Dampfmenge, besonders in der ersten Verfahrensstufe ist so klein, daß Dampf im wesentlichen unnötig ist. Infolgedessen kann ohne

130024/0731

BAD ORIGINAL

gesonderte Dampferzeugung der notwendige Dampf dadurch erhalten u
eingespeist werden, daß die zugeführte Luft entsprechend mit warmem
Wasser in Einwirkung gebracht wird, um dadurch entsprechend dem Dampf-
druck einen Anteil des Dampfes in die Luft zu übertragen. Ein aus der
5 kleinen benutzten Dampfmenge folgender Vorteil ist eine hohe Konzen-
tration der gebildeten Acrylsäure in der wässrigen Lösung, so daß die
Kosten für die Abtrennung der Acrylsäure gesenkt werden.

Bei einer Zweistufenoxidation von Propylen ist die Unterdrückung
der spontanen Oxidation von Acrolein im Anschluß an die erste Reakti-
10 onsstufe wichtig. Jedoch Einzelheiten des Wesens dieser spontanen
Oxidation von Acrolein sind bisher unklar. Als Ergebnis der Entdek-
kung, daß diese Reaktion eine sehr große Temperaturabhängigkeit auf-
weist, ist ein spezieller Reaktor für die erste Stufe entwickelt wor-
den. Unter Verwendung dieses Reaktors wird eine schnelle Abkühlung
15 wirksam erreicht. Aufgrund dieses Merkmals läßt sich, zusammen mit
den anderen notwendigen Bedingungen, die Gefahr einer durchgehenden
Verbrennungsreaktion infolge spontaner Oxidation von Acrolein voll-
ständig unterdrücken.

Wesen, Brauchbarkeit und andere Merkmale der Erfindung werden
20 aus der nachstehenden Einzelbeschreibung vollständig offenbar, die
mit einer Diskussion der grundlegenden und allgemeinen Gesichtspunkte
der Erfindung beginnt und einer Anzahl von Einzelbeispielen der Umset-
zung der Erfindung in die Praxis und von Vergleichsversuchen ab-
schließt.

25 In den anliegenden Zeichnungen stellen dar:

Fig. 1 einen schematischen Längsschnitt eines Beispiels
eines Reaktors für die erste Reaktionsstufe zur
Durchführung des Verfahrens nach der Erfindung und

Fig. 2 einen Querschnitt nach der Linie II-II der Fig. 1,
30 in Pfeilrichtung gesehen.

1. Reaktor für die erste Reaktionsstufe

1.1. Mantel-Rohr-Wärmeaustauscher

Das Verfahren nach der Erfindung hat innerhalb der Reaktionszone
zur Durchführung der ersten Reaktionsstufe eine hervorstechende Kenn-
35 zeichnung. Diese Kennzeichnung liegt in dem benutzten Reaktor, der
hier beschrieben ist.

Dieser in der ersten Reaktionsstufe benutzte Reaktor ist insge-
samt ein sog. Mantel-Rohr-Wärmeaustauscher. Ein Mantel-Rohr-Wärmeaus-
tauscher als Reaktor selbst ist bekannt. Nach der Erfindung wird ein

Oxidationskatalysatorbett in ein jedes einer Mehrzahl von Rohren entsprechend den Kühlrohren eines Mantel-Rohr-Wärmeaustauschers eingepaßt. Dadurch erhält man jeweils eine langgestreckte Reaktionseinheitszone. Durch eine jede dieser Reaktionseinheitszonen läßt man das zu oxidierende Gas als sog. Rohrströmungsmittel fließen. Andererseits läßt man ein entsprechendes Heizmedium, z.B. eine Heizflüssigkeit, als sog. Mantelströmungsmittel innerhalb der Zwischenräume zwischen den Außenwänden der parallel zueinander in einem Bündel angeordneten Rohre fließen, um dadurch die Reaktionstemperatur einzustellen. Das Heizmittel wird normalerweise durch einen äußeren Wärmeaustauscher im Umlauf geführt.

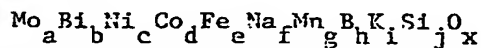
Die Mehrzahl der katalysatorgefüllten, parallel zueinander angeordneten Rohre bildet die Reaktionszone der katalytischen Oxidationsreaktion der ersten Stufe.

1.2. Reaktionsbereich

Das beschriebene Katalysatorbett innerhalb der katalysatorgefüllten Rohre stellt den Reaktionsbereich dar.

Die Erfindung zeichnet sich nicht durch die Benutzung eines speziellen Oxidationskatalysators aus, wogegen jeder Katalysator, der in einer Dampfphasenoxidation Propylen in Acrolein in hoher Ausbeute umwandelt, benutzt werden kann. Beispiele solcher Katalysatoren sind in den zuvor genannten Schriften beschrieben.

Ein Katalysator mit besonderer Eignung im Rahmen der Erfindung ist ein solcher Katalysator, der eine Umsetzung mit einer Ausbeute in einem Durchgang von etwa 38 Prozent oder mehr, vorzugsweise 90 Prozent oder mehr, für die Summe der Mengen von Acrolein und Acrylsäure bei einer Reaktionstemperatur von 280 bis 350 °C möglich macht. Ein Katalysator dieser Art kann aus Mehrkomponentenkatalysatoren, die Mo und Bi enthalten, ausgewählt werden. Ein Beispiel eines solchen Katalysators ist der folgende Katalysator (JA-OS 8766/1979).



Die Indices a...x geben die Atomverhältnisse der jeweiligen Elemente an. Wenn man a = 12 setzt, haben die übrigen Indices die folgenden Werte.

b = 4 bis 7,	c = 0,05 bis 5,
d = 0,05 bis 5,	e = 0,05 bis 2,
f = 0 bis 1,	g = 0 bis 1,
F + g = 0,01 bis 1,	h = 0,02 bis 2,
i = 0 bis 1,	j = 6 bis 48

130024/0731

x ist eine ganze Zahl, die der Wertigkeit eines von Sauerstoff verschiedenen Elementes entspricht.

Entsprechend den jeweiligen Erfordernissen kann das Katalysatorbett mit einem Füllstoff verdünnt sein, der einen inerten Feststoff umfaßt, wie er z.B. in dem später beschriebenen Kühlbereich benutzt wird. Außerdem kann ein Bett eines ähnlichen inerten Feststoffes auf der Einlaßseite des Katalysatorbetts vorgesehen sein, so daß dort ein Gasvorwärmbereich gebildet ist, wie später im einzelnen erläutert wird. Zusätzlich kann das Katalysatorbett so ausgelegt sein, daß sich

10 die Katalysatoraktivität in Gasströmungsrichtung ändert.

Tatsächlich ist eine Verteilung der Katalysatoraktivität, bei der die Aktivität pro Einheitsvolumen von der Einlaßseite des Katalysatorbetts, wo die Wärmeentwicklung zur Erzielung einer hohen Raum-Zeit-Ausbeute intensiv ist, gegen die Mitte hin ansteigt, zur Steigerung der Selektivität der Reaktion und zur Verlängerung der Lebensdauer des Katalysators wirksam. Eine solche Verteilung der Katalysatoraktivität erreicht man durch Aufbau des Katalysatorbetts aus einer Anzahl von Katalysatoren, deren Aktivitäten nacheinander vom Einlaßbereich zum Auslaßbereich gesteigert werden, oder durch Einnischen

20 eines Verdünnungsmittels der genannten Art in unterschiedlichen Anteilen.

Die Teilchengröße der Katalysatorteilchen soll in Beziehung zum Innendurchmesser der Reaktionsrohre festgelegt werden, damit ein entsprechender Strömungswiderstand erzielt wird und eine entsprechende

25 katalytische Einwirkungsfläche vorhanden ist. Normalerweise liegt die Teilchengröße zwischen 2 und 3 mm.

1.3. Kühlbereich

Das wichtigste Merkmal der Erfindung im Hinblick auf die Reaktionszone ist die Vorgabe eines Kühlbereichs in Form eines Bettes

30 eines inerten Feststoffes in Strömungsrichtung im Anschluß an den Reaktionsbereich, wie dies oben für die Reaktionseinheitszone oder die Innenräume der Reaktionsrohre beschrieben ist. Dieser Kühlbereich aus dem inerten Feststoffbett umfaßt eine Temperaturregeleinrichtung, die unabhängig von dem Reaktionsbereich arbeitet, so daß das in der

35 ersten Reaktionsstufe gebildete Gas beim Austritt aus dem Reaktionsbereich direkt und schnell gekühlt werden kann, wie dies noch im einzelnen beschrieben wird.

Als inerter Feststoff für die Ausbildung des Kühlbereichs kann im nahezu jeder Stoff eingesetzt werden, der im wesentlichen keine

Umsetzungsaktivität für die Dampfphase aus Propylen, Acrolein und von Acrylsäure bei einer Temperatur in der Nähe der katalytischen Oxidationstemperatur hat. Beispiele solcher Stoffe sind α -Aluminiumoxid, Alundum, Mullit, Carborundum, nichtrostender Stahl, Kupfer, Aluminium und Keramika. Diese Stoffe sollen eine solche Form haben, bei der die Außenfläche groß ist, sie sollen also z.B. als kleine Kugeln, Ringe, kleine Stücke, Fasern, Maschen oder Bänder vorliegen.

Das Bett des inerten Feststoffes dieser Art schließt sich an das Bett des Oxidationskatalysators an. Unter einer solchen "anschließenden" Anordnung versteht man eine Anordnung, bei der die beiden Betten einander im wesentlichen berühren. Es muß ein gewisser Grad der gegenseitigen Berührung im Hinblick auf die schnelle Abkühlung der in der ersten Reaktionsstufe gebildeten Gase vorhanden sein.

Eine weit gebräuchliche Konstruktion, bei der die beiden Betten einander berühren, ist so aufgebaut, daß das Katalysatorbett und das Bett des inerten Feststoffes unmittelbar miteinander Kontakt haben, ohne daß ein weiteres Element dazwischengesetzt ist. In einem solchen Fall werden sich Katalysatorteilchen und inerte Feststoffteilchen normalerweise an den Grenzflächen bzw. Stirnflächen der beiden Betten miteinander vermischen. Man kann auch absichtlich beide Arten von Teilchen innerhalb eines gewissen Bereichs zu beiden Seiten der Grenzfläche der beiden Betten gemeinsam vorsehen.

Anstelle einer unmittelbaren Berührung dieser Art zwischen den beiden Betten können die beiden Betten auch in gegenseitigem Kontakt mit einer porösen oder perforierten Trennwand sein, z.B. einem Metallgitternetz oder einem Gitter. In diesem Fall werden sich ebenfalls die Katalysatorteilchen und die inerten Feststoffteilchen innerhalb der perforierten Abschnitte der Trennwand miteinander vermischen.

1.4. Temperaturregelung

Nach der Erfindung ist der Kühlbereich unmittelbar im Anschluß an den Reaktionsbereich vorgesehen. Da die Temperaturen der beiden Bereiche unabhängig voneinander geregelt werden, wird das in der ersten Reaktionsstufe gebildete Gas schnell auf eine Temperatur unterhalb 280 °C abgekühlt.

Aufgrund der durchgeführten Versuche hat sich gezeigt, daß die Geschwindigkeit der spontanen Acroleinoxidation beschleunigt mit wachsendem Raumvolumen für die Aufnahme des Acrolein ansteigt (wenn auch gewisse Unterschiede aufgrund der Raumform vorhanden sind), daß die scheinbare Aktivierungsenergie 146 bis 251 kJ/Mol beträgt und eine

Abhängigkeit von der ersten zur zweiten Ordnung des Partialdrucks des Acrolein zeigt. Hieraus folgt, daß eine schnelle Abkühlung zur Unterdrückung der spontanen Acroleinoxidation wirksam ist. Es ist wichtig, den freien Raum für das Gas klein zu halten. Diese neuen Erkenntnisse wurden bei der praktischen Auswertung der Erfindung gewonnen, wobei ein Bett eines inerten Feststoffes als Kühlbereich im Anschluß an den Reaktionsbereich vorgesehen ist und wobei die Temperaturen der beiden Bereiche gesondert geregelt werden.

Der Grad der Abkühlung ist, bezogen auf die erste Temperatur so, daß die Gastemperatur am Ausgang des Kühlbereichs 280 °C oder weniger, vorzugsweise 260 °C oder weniger beträgt. Die Verweildauer innerhalb des Kühlbereichs muß so kurz wie möglich sein. Die Rohrlänge und die Temperatur am Austritt des Heizmittels sind so gewählt, daß diese Verweildauer 3 sec oder weniger, vorzugsweise 2 sec oder weniger beträgt. Die Untergrenze der Gastemperatur im Anschluß an die Kühlung hat einen Wert oberhalb des Taupunktes. Da jedoch eine unnötige Kühlung unwirtschaftlich ist, ist als Untergrenze ein Wert von 200 °C oder höher bevorzugt. Beim Durchlauf beträgt die Temperatur des in der ersten Reaktionsstufe gebildeten Gases am Ausgang des Reaktionsbereichs normalerweise 290 bis 360 °C.

Für eine unabhängige Temperaturregelung des Reaktionsbereiches und des Kühlbereiches kann jedes geeignete Verfahren benutzt werden. Ein Ausführungsbeispiel ist so aufgebaut, daß eine Trennwand auf der Außenseite der Reaktionsrohre senkrecht zur Achse derselben an einer Stelle in der Nähe der Grenzfläche zwischen dem Reaktionsbereich und dem Kühlbereich vorgesehen ist und ein Heiz- oder Kühlmittel gesondert und unabhängig voneinander einen jeden Bereich zugeführt wird. Nach einem anderen Verfahrensbeispiel befinden sich der Reaktionsbereich und der Kühlbereich in gesonderten Geräteteilen, die jeweils Gruppen von parallelen Rohren mit Rohrenden haben. Diese Geräteteile werden mit Flanschen so zusammengesetzt, daß die Rohre eines jeden Teils auf die entsprechenden Rohre des andern Teils ausgerichtet sind und denselben gegenüberstehen.

1.5. Reaktor

In den Fig. 1 und 2 ist ein Beispiel eines Reaktors für die erste Reaktionsstufe schematisch dargestellt, der im wesentlichen eine Mehrzahl von Reaktionsrohren 1 mit je einer Reaktionseinheitszone, Rohrplatten 2 und 3 zur Abstützung der Enden der Rohre 1 und zur Zusammenhaltung des Rohrbündels und einen Zylindermantel 4 zur Aufnahme

des Rohrbündels umfaßt. In jedem Reaktionsrohr 1 sind ein Katalysatorbett 1A und ein Bett eines inerten Feststoffs 1B, jeweils im Einlaß- und Ablaßbereich untergebracht. Dadurch werden ein Reaktionsbereich und ein Kühlbereich gebildet.

Der Raum innerhalb des Zylindermantels und außerhalb der Außenseite der Rohre 1 wird durch eine Trennwand 5, die senkrecht zur Rohrachse an einer Stelle entsprechend der Grenzfläche zwischen den Betten 1A und 1B angeordnet ist, unterteilt. Der Innenraum, der durch den Zylindermantel 4, die Außenfläche der Rohre 1 und die Rohrplatten 2 und 3 begrenzt ist, wird dadurch in einen den Reaktionsbereich umgebende Kammer 6 und eine den Kühlbereich umgebende Kammer 7 unterteilt. Diese Kammern 6 und 7 besitzen jeweils Eintrittsöffnungen 8 und 10 sowie Austrittsöffnungen 9 und 11 für ein Heizmittel bzw. ein Kühlmittel. Die Eintrittsöffnung 8 und die Austrittsöffnung 10 der Kammer 6 sind so angeordnet, daß das Heizmittel für den Reaktionsbereich in gleicher Richtung wie die Gasströmung innerhalb der Rohre 1 durchströmt. Diese Anordnung ist zur Unterdrückung einer lokalen Wärmeerzeugung und zur Glättung der Temperaturverteilung innerhalb der Katalysatorbetten wirksam.

Die beiden Endbereiche an der Einlaßseite und an der Auslaßseite innerhalb des Zylindermantels 4 erstrecken sich in axialer Richtung über die Rohrplatten 2 und 3 hinaus und sind jeweils durch Endplatten 12 bzw. 13 abgeschlossen. Diese Endplatten 12 bzw. 13 besitzen einen Gaseinlaß 14 bzw. einen Gasauslaß 15, der jeweils mit den Kopfkammern oder Verteilerkammern zwischen der Endplatte 12 und der Rohrplatte 2 bzw. zwischen der Endplatte 13 und der Rohrplatte 2 Verbindung hat. Die Ausgangsgase für die erste Reaktionsstufe treten durch den Gaseinlaß 14 in den Reaktor ein und treten durch die Rohre 1 hindurch, wobei eine katalytische Oxidation und schnelle Abkühlung erfolgt. Die Gase treten durch den Gasauslaß 15 aus. Die auf diese Weise in der ersten Reaktionsstufe gebildeten Gase werden mit molekularem Sauerstoff und Dampf aufgefüllt und sodann in den Reaktor für die zweite Reaktionsstufe eingeleitet.

In einem Reaktor dieser Art haben die Reaktorrohre 1 jeweils einen Durchmesser zwischen 14 und 15 mm, vorzugsweise zwischen 14 und 25 mm. Eine geeignete Rohrlänge liegt zwischen 2000 und 3000 mm.

2. Reaktionsverlauf der ersten Stufe

2.1. Ausgangsgase

Ein weiteres wichtiges Merkmal der Erfindung liegt darin, daß

die in die erste Reaktionsstufe eingeleiteten Gase unter den nachstehend genannten speziellen Bedingungen eingeleitet werden.

Zunächst ist die Propylenkonzentration in den Ausgangsgasen viel höher als dies normalerweise der Fall ist und liegt zwischen 7 und 15 5 Prozent.

Ein geeigneter Wert für den Gasdruck am Einlaß des Reaktors beträgt 0,4 bis 1,5 bar, vorzugsweise 0,8 bis 1,2 bar. Eine ausreichend hohe Produktivität läßt sich bei Verfahrensführung in technischem Maßstab innerhalb dieses Bereichs erreichen. Es hat sich gezeigt, daß
10 bei einem Einlaßdruck oberhalb der genannten Grenze die Wärmeabfuhr schwierig wird; eine Reaktion mit hoher Umwandlung läßt sich nicht durchführen. Wenn der Einlaßdruck unterhalb der genannten Grenze liegt, wird der Reaktor infolge des Druckverlustes im Gebrauch unwirtschaftlich.

Das Molverhältnis von molekularem Sauerstoff zu Propylen soll
15 zwischen 1,17 und 1,66, vorzugsweise zwischen 1,20 und 1,50 liegen. Wenn dieses Molverhältnis unter 1,17 ist, wird eine Erhöhung der Propylenumwandlung schwierig, auch wenn ein Katalysator hoher Selektivität eingesetzt wird. Wenn andererseits dieses Molverhältnis den Wert
20 1,66 übersteigt, wird eine überschüssige Sauerstoffmenge benutzt, was im Gegensatz zur Zielsetzung der Erfindung steht und darüber hinaus nicht förderlich für die Unterdrückung einer Explosion ist.

Wenn dieses Molverhältnis von molekularem Sauerstoff zu Propylen innerhalb des genannten Bereichs liegt, ist eine Reaktion möglich,
25 bei der die Molmenge an eingesetztem Dampf viermal die Molmenge von Propylen ausmacht oder weniger ist. Zur Verwirklichung der Ziele der Erfindung ist es vorzuziehen, daß die Molmenge Dampf zweimal die Molmenge an Propylen oder weniger ausmacht. Außerdem ist auch eine Reaktion ohne Benutzung von Dampf möglich. Die Bedingung nach der Erfindung, daß das Molverhältnis Dampf/Propylen gleich oder weniger als 4
30 beträgt, schließt auch den Fall eines Molverhältnisses 0 ein.

Da eine kleine Menge eingesetzter Dampf ausreicht, kann man den Dampf dadurch bilden, daß die zugeführte Luft mit einer entsprechenden Warmwassermenge zur Einwirkung kommt und dadurch eine Dampfmenge
35 entsprechend dem jeweiligen Dampfdruck aufnimmt. Dieses kann z.B. durch Einstellung einer entsprechenden Temperatur des nach Abtrennung von Acrylsäure zurückbleibenden Abwassers verwirklicht werden. Es handelt sich dabei um das Abwasser, das nach Abtrennung der Acrylsäure durch Destillation oder Extraktion aus der wäßrigen Lösung von

Acrylsäure, die durch Fällung des in der Reaktion gebildeten Gases erhalten ist. Man läßt dieses Abwasser im Gegenstrom zu der Einlaßluft strömen, so daß dadurch die Luft mit Wasserdampf beladen wird.

Ein anderes anwendbares Verfahren umfaßt eine Gegenstromeinwirkung des nach Abtrennung des größeren Teils der kondensierbaren Stoffe in dem erhaltenen Gas mit Wasser, damit das Wasser Acrylsäure und/oder Acrolein absorbiert, die in dem Gas zurückbleiben, und dieses Wasser in entsprechender Weise mit Luft in Kontakt kommt.

Damit man außerhalb des Explosionsbereichs bleibt, kann man auch andere inerte Gase verwenden, z.B. Stickstoff, Kohlendioxid oder das nach Abtrennung der in der zweiten Reaktionsstufe gebildeten Reaktionsprodukte verbleibende Abgas als Ersatz für Dampf oder zusätzlich zu Dampf.

In der Mischstufe für die Einlaßgase bewegt sich die Gemischzusammensetzung durch den Explosionsbereich. Infolgedessen ist die Anwendung eines Mischers einer solchen Konstruktion vorzuziehen, daß ein Gasgemisch homogener Zusammensetzung kurzfristig erhalten wird. Es empfiehlt sich, daß die Temperatur zu diesem Zeitpunkt 200 °C oder weniger, zur Gewährleistung höherer Sicherheit 170 °C oder weniger beträgt. Wenn bei einer hohen Temperatur von etwa 300 °C oder mehr dieses Gasgemisch in einem ungepackten Raum zurückgehalten wird, tritt die Gefahr auf, daß Propylen ein Abglühfeld erzeugt und verbrennt. Dieses tritt unterschiedlich in Abhängigkeit von der Zusammensetzung und dem Druck auf. Infolgedessen ist es in einem Fall, wo das Gasgemisch vorerhitzt wird, vorzuziehen, dasselbe bei einer Temperatur von etwa 260 °C oder weniger in den Reaktor einzuleiten. Wenn allerdings eine Vorerhitzung der Einlaßgase auf die erforderliche Reaktionstemperatur des Katalysators zusätzlich notwendig ist, muß man ein Vorerhitzungsbett aus Teilchen eines inerten Stoffes vorsehen, z.B. aus α -Aluminiumoxid, Alundum, Mullit oder Carborundum, jeweils im Einlaßbereich der Reaktionsrohre.

Die Gase aus der ersten Reaktionsstufe sind im wesentlichen die gleichen Gase wie in dem Fall, wo Propylen in einer Dampfphasenoxidation in bekannter Weise in Acrolein oxidiert wird, abgesehen von den genannten Eigenheiten. Entsprechend kann anstelle von molekularem Sauerstoff reiner Sauerstoff, Luft oder ein Gemisch von reinem Sauerstoff oder Luft mit einem inerten Gas wie Stickstoff oder Kohlendioxid eingesetzt werden.

2.2. Reaktionsverlauf

Die erste Reaktionsstufe erfolgt normalerweise unter den Bedingungen einer Reaktionstemperatur von 280 bis 350 °C und einer Einwirkungs-dauer von 2 bis 10 sec. Diese Bedingungen hängen jedoch von der Art des benutzten Katalysators ab. Wenn z.B. ein Mehrkomponentenkatalysator auf Mo- und Bi-Grundlage eingesetzt wird, wendet man eine Reaktionstemperatur von 290 bis 340 °C und eine Einwirkungs-dauer zwischen 3 und 6 sec an.

3. Reaktionsverlauf der zweiten Stufe

3.1. Reaktor für die zweite Reaktionsstufe

Der Reaktor für die zweite Reaktionsstufe kann einen bekannten Aufbau haben, der zur Aufnahme der in der ersten Reaktionsstufe gebildeten Gase geeignet ist, nachdem Luft und Dampf diesen Gasen zugesetzt sind. Da die Unterdrückung einer spontanen Oxidation von Acrolein in der zweiten Reaktionsstufe nicht in Betracht kommt, ist eine Abkühlung der gebildeten Gase nicht erforderlich.

Als Katalysatorbett kann ein Reaktor mit einem Festbett, einem bewegten Bett, einem Fließbett oder mit einem anderen Aufbau eingesetzt werden. Ein Einzelbeispiel eines Reaktors ist ein Reaktor mit einem Festbettkatalysator. Im Hinblick auf die Erleichterung der Regelung der Reaktionstemperatur ist ein Mantel-Rohr-Wärmeaustauscher-Reaktor, wie in der ersten Reaktionsstufe, besonders geeignet. Es ist jedoch nicht erforderlich, einen Kühlbereich vorzusehen.

3.2. Einlaßgase für die zweite Reaktionsstufe

Einlaßgase für die zweite Reaktionsstufe umfassen die in der ersten Reaktionsstufe gebildeten Gase sowie ergänzten molekularen Sauerstoff und Dampf, die für die zweite Reaktionsstufe notwendig sind.

Molekularer Sauerstoff und Dampf, die für den Zusatz vorgesehen sind, müssen homogen miteinander vermischt werden, bevor sie mit den in der ersten Reaktionsstufe gebildeten Gasen vermischt werden. Dies ist deshalb erforderlich, da bei Zusatz von Luft allein eine explosive Zusammensetzung in der Mischstufe entstehen würde, die gefährlich ist, auch wenn die Temperatur der in der ersten Stufe gebildeten Gase auf einen Wert von 280 °C oder weniger eingestellt ist, um eine spontane Oxidation oder eine durchgehende Verbrennung zu unterdrücken.

Deshalb ist die Zusammensetzung der Einlaßgase für die zweite Reaktionsstufe auf bestimmte Bereiche beschränkt. Durch Beachtung dieser beiden vorsorglichen Maßnahmen kann die Gefahr einer Explosion in der zweiten Reaktionsstufe völlig ausgeschaltet werden.

130024/0731

BAD ORIGINAL

In der Zusammensetzung der Einlaßgase für die zweite Reaktionsstufe nach Zusatz von molekularem Sauerstoff und Dampf beträgt die Menge des molekularen Sauerstoffs in Mol 1,75 bis 2,5, bezogen auf Propylen, während die Dampfmenge das 1- bis 5-fache beträgt. Beide Mengen sind jeweils Gesamtwerte mit den in der ersten Reaktionsstufe zugeführten Mengen. Bevorzugte Bereiche für diese Werte sind das 1,8- bis 2,1-fache und das 1,5- bis 4-fache. Es hat sich gezeigt, daß die Reaktionsgeschwindigkeit für die Acroleinbildung abfällt, wenn die Mengen von molekularem Sauerstoff und Dampf unterhalb der jeweiligen Untergrenze liegen, und daß keine hohe Acrylsäureausbeute in einem Durchgang erzielbar ist. Wenn andererseits die Obergrenzen überschritten werden, ist die in die zweite Reaktionsstufe einzuleitende Gesamtgasmenge groß, was der Zielsetzung der Erfindung entgegensteht.

Als Quelle zur Ergänzung dieses molekularen Sauerstoffs bietet sich Luft als einfache und verfügbare Quelle an. Als Dampfquelle kann ähnlich wie bei der Dampfzufuhr für die erste Reaktionsstufe das Abwasser, das nach Abtrennung der Acrylsäure der verbleibenden Lösung der Acrylsäure erhalten ist, oder das Wasser, das in einer Hilfsreaktion zur Gewinnung eines wie Acrylsäure gebildeten Produkts aus den Gasen benutzt ist, zur Einwirkung mit ergänzter Luft entsprechender Temperatur gebracht werden, damit dieselbe Dampf aufnimmt. Vorausgesetzt, daß die oben angegebenen Zusammensetzungsbereiche eingehalten werden, können auch weitere inerte Gase, z.B. ein Teil der Abgase der zweiten Reaktionsstufe, rückgeführt und neu benutzt werden.

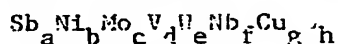
Die Dampfkonzentration in den ergänzten Gasen, die ein Gemisch von Dampf, Luft und anderen inerten Gasen umfassen, hängt von Größen wie Temperatur und Druck bei der Einmischung dieser Gase in die Gasströmung der ersten Reaktionsstufe ab, doch ein Pegel von etwa 20 bis 40 Prozent wird üblicherweise benutzt. Die Arbeitsweise umfaßt die Einstellung der jeweiligen Mischbedingungen in Abhängigkeit von dem Explosionsbereich unter diesen Bedingungen und die Bestimmung einer Zusammensetzung mit einer Dampfkonzentration, die größer ist als sie erforderlich ist, um außerhalb dieses Bereichs zu sein, und gleichzeitig die Zusammensetzungsbedingungen für den Einlaß in die zweite Reaktionsstufe erfüllt.

3.3. Reaktionsverlauf

Im Hinblick auf die zweite Reaktionsstufe besteht im Rahmen der Erfindung keine spezielle Anforderung an den benutzten Oxidationskatalysator. Deshalb kann jeder Katalysator benutzt werden, der eine

Dampfphasenoxidation von Acrolein in Acrylsäure mit hoher Ausbeute ermöglicht. Einzelbeispiele solcher Katalysatoren sind in den zuvor genannten Veröffentlichungen offenbart.

Besondere geeignete Katalysatoren für die Verwertung im Rahmen 5 der Erfindung sind solche, die in einem Durchlauf eine Ausbeute an Acrylsäure aus Acrolein bei einer Reaktionstemperatur zwischen 220 und 320 °C mit hoher Wirksamkeit von etwa 90 Prozent und mehr zeigen, insbesondere eine Ausbeute mit 93 Prozent oder mehr. Ein Katalysator dieser Art kann aus Mehrkomponentenkatalysatoren, die jeweils 10 und 10 V enthalten, ausgewählt werden. Ein Beispiel der nachstehenden Zusammensetzung ist in der JA-03 23589/1977 angegeben.



In dieser Formel geben die Indices a bis h jeweils Atomverhältnisse an. Wenn man a = 100 setzt, gilt b = 15 bis 150, c = 10 bis 15 500, d = 5 bis 150, e = 0 bis 100, f = 0 bis 100, g = 0 bis 50, g ≠ 0 wenn f = 0 und h eine ganze Zahl, die die Wertigkeit eines von Sauerstoff verschiedenen Elements erfüllt.

Hinsichtlich der Art, der Anordnung und weiterer Einzelheiten des Katalysatorbetts für die zweite Reaktionsstufe, kann auf die Er- 20 läuterungen zum Katalysatorbett für die erste Reaktionsstufe verwiesen werden, solange kein nachteiliger Einfluß auftritt.

Ein Reaktor der Mantel-Rohr-Wärmeaustauscherbauart mit Reaktions- 25 rohren, die einen Innendurchmesser von 15 bis 40 mm, vorzugsweise 15 bis 25 mm haben, ist geeignet, ähnlich wie der Reaktor für die erste Reaktionsstufe.

Die zweite Reaktionsstufe wird normalerweise unter den Bedingungen einer Temperatur zwischen 220 und 320 °C und einer Einwirkungs- 30 dauer zwischen 1 und 10 sec durchgeführt, wobei diese Bedingungen in Abhängigkeit von dem jeweiligen Katalysator verschieden sind. Wenn ein Mehrkomponentenkatalysator auf Mo- und V-Grundlage benutzt wird, wird die Reaktion in den meisten Fällen mit Reaktionsbedingungen der Temperatur zwischen 230 und 290 °C und einer Einwirkungsdauer zwischen 1 und 4 sec durchgeführt.

3.4. Gewinnung der Acrylsäure

35 Die Abtrennung der Acrylsäure aus den in der zweiten Reaktionsstufe gebildeten Gas erfolgt nach einem üblichen Verfahren. Nachdem die gebildeten Gase mittels eines Wärmeaustauschers auf eine Temperatur von etwa 100 bis 130 °C abgekühlt sind, läßt man diese Gase in Gegenstrom zu kaltem Wasser, das ein Polymerisationsabbruchmittel

enthält, oder gegebenenfalls einer gekühlten Reaktionsflüssigkeit, die inform von Tautropfen gebildet ist, fließen, um dadurch die Gase zu kondensieren, damit man eine wäßrige Lösung von Acrylsäure erhält. Dann kann die Acrylsäure aus dieser Acrylsäurelösung durch Extraktion, Destillation oder azeotropischer Destillation unter Verwendung eines entsprechenden azeotropischen Stoffes isoliert werden.

4. Beispiele

In den folgenden Beispielen benutzte Bezeichnungen und Symbole haben folgende Bedeutung:

10 Katalysatorzusammensetzung der Mischkatalysators wird durch die Atomverhältnisse der Bestandteile mit Ausnahme für Sauerstoff angegeben.

C_3 = Propylen, ACR = Acrolein, AA = Acrylsäure

Reaktionstemperatur: Mitteltemperatur des Heizmittels innerhalb
15 des Reaktors.

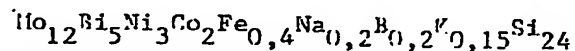
Einwirkungsdauer (sec) = scheinbares Volumen (l) des eingefüllten Katalysators multipliziert mit 3600 und geteilt durch den volumetrischen Durchfluß (l/h) der Einlaßgase unter Reaktionstemperatur und Reaktionsdruck.

20 Beispiel 1, 2 und 3 sowie Vergleichsversuche 1 und 2

Diese Beispiele beziehen sich auf eine Untersuchung der Zusammensetzung der Einlaßgase für die dritte Reaktionsstufe.

Als Katalysator für die Propylenoxidation wird ein Mischoxidkatalysator der folgenden Zusammensetzung in üblicher Weise zubereitet.

25 Die Teilchengröße beträgt 5 mm Durchmesser x 3 mm.



Der Reaktor besteht aus nichtrostendem Stahl und hat eine Konstruktion aus doppelwandigen Rohren mit einem Innenrohr von 20 mm Innendurchmesser und 2200 mm Länge und einem Außenrohr von 100 mm
30 Innendurchmesser und 1900 Länge. Das Innenrohr ist mit dem Katalysator gepackt. Der Raum zwischen Innen- und Außenrohr wird mit einem Nitratbad als Heizmittel gefüllt, das durch Umrühren auf einer konstanten Temperatur gehalten wird. Im Einlaß des Reaktionsrohres werden als Vorheizmittel Mullitkugeln von 4 mm Durchmesser in einem Bett
35 von 200 mm Länge gepackt. 250 ml des genannten teilchenförmigen Katalysators werden mit einer gleichen Menge von Mullitkugeln als Verdünnungsmittel gemischt und in das Innenrohr gepackt. Das Reaktionsrohr wird im Auslaßteil mit Mullitkugeln gefüllt.

Das Einlaßgas wird auf eine Temperatur von 180 °C vorerhitzt.

130024/0731

BAD ORIGINAL

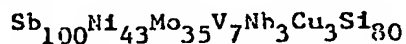
Luft und Dampf werden beigemischt. Dann wird Propylen beigemischt. Man läßt das erhaltene Gasgemisch durch das Reaktionsrohr strömen. Am Auslaß des Reaktionsrohres wird das Gasgemisch auf eine Temperatur von etwa 10 °C durch einen dort angeordneten Rohrkühler abgekühlt und 5 dann durch einen Gas-Flüssigkeits-Brenner geleitet. Das Gasgemisch wird auf seinen Eigendruck eingestellt und abgelassen. Die Reaktionsergebnisse bei Änderung der Einlaßgaszusammensetzung sind in Tabelle 1 angegeben. Auch wenn die Propylenkonzentration im Einlaßgas hoch ist, wird das gewünschte Produkt in hoher Ausbeute erhalten, solange 10 die Zusammensetzung innerhalb der durch die Erfindung gegebenen Grenzen bleibt.

Tabelle 1

		Bsp. 1	Bsp. 2	Bsp. 3	VV.1	VV.2
<u>Einlaßzusammensetzung</u>						
15 C ₃ '	%	9	12	14	9	12
Dampf	%	30	10	3	44	25
Luft	%	61	78	83	47	63
Dampf/C ₃ '	Mol/Mol	3,3	0,83	0,21	4,9	3,2
O ₂ /C ₃ '	Mol/Mol	1,43	1,37	1,25	1,09	1,11
20 Reaktionstemperat.	°C	310	310	320	320	320
Reaktionsdruck	bar	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Einwirkungsdauer	sec	5,7	5,7	5,7	5,7	5,7
C ₃ '-Umwandlung	%	98,8	98,5	97,3	87,0	89,6
ACR-Ausbeute	%	79,5	80,2	81,1	70,0	72,3
25 AA-Ausbeute	%	12,1	11,7	9,3	10,6	10,9
(ACR+AA)-Ausbeute	%	91,6	91,9	90,4	80,6	83,2
(ACR+AA)-Selektivität	%	92,7	93,3	92,9	92,6	92,9
<u>Beispiele 4 und 5 sowie Vergleichsversuche 3 und 4</u>						

Diese Beispiele beziehen sich auf eine Untersuchung der Einlaß- 30 gaszusammensetzung für die zweite Reaktionsstufe.

Eine kontinuierliche Zweistufenreaktion wird unter Verwendung von zwei Reaktoren der im Beispiel 1 erläuterten Bauart durchgeführt. Für die erste Stufe wird der gleiche Reaktor wie im Beispiel 2 benutzt. In der zweiten Stufe wird ein Katalysator der nachstehenden 35 Zusammensetzung für die Oxidation von Acrolein benutzt. Die Teilchengröße dieses Katalysators beträgt 5 mm Durchmesser x 3 mm.



167 ml dieses Katalysators werden mit der gleichen Menge Mullit- kugeln verdünnt. Das erhaltene Gemisch wird in das Reaktionsrohr für

130024/0731

die zweite Stufe in gleicher Weise eingefüllt, wie dies für das Reaktionsrohr der ersten Stufe beschrieben ist.

Eine Düse wird in einem Zwischenbereich jeder Stufe angeordnet, um eine Einleitung von Zwischenluft zu ermöglichen. Die Leitungsschnitte in diesem Bereich werden auf eine Temperatur von 250 °C gehalten. Das Einlaßgas wird in das Reaktionsrohr der ersten Stufe unter gleichen Bedingungen wie im Beispiel 2 eingeleitet. Die Oxidationsreaktion der zweiten Stufe erfolgt durch Einleitung und Beimischung eines Gasgemisches aus Luft und Dampf durch die Zwischendüsen.

10 Die so erhaltenen Auslaßgase werden abgekühlt, um das Gas und die flüssige Phase zu trennen. Das Gasgemisch wird im Druck entlastet und abgeleitet. Die erhaltenen Reaktionsergebnisse bei Änderung der Gaszusammensetzung der zweiten Reaktionsstufe durch Änderung der Einleitungsmenge durch die Zwischendüse sind in Tabelle 2 angegeben.

15

Tabelle 2

		Bsp. 4	Bsp. 5	VV.3	VV.4
<u>Erste Stufe Reaktion</u>					
	C ₃ '-Umwandlung	%	98,5	98,5	98,5
	ACR-Ausbeute	%	80,2	80,2	80,2
20	AA-Ausbeute	%	11,7	11,7	11,7
<u>Zweite Stufe Einlaß*</u>					
	Gesamtdurchfluß	l/h	257	240	200
<u>Zusammensetzung</u>					
	C ₃ '	%	7	7,5	9
25	Dampf	%	26,5	15	7,5
	Luft	%	66,5	77,5	83,5
	Dampf/C ₃ '	Mol/Mol	3,8	2,0	0,83
	O ₂ /C ₃ '	Mol/Mol	2,00	2,17	1,95
	Reaktionstemperatur	°C	160	265	270
30	Reaktionsdruck	bar	1,0	1,0	1,0
	Einwirkungsdauer	sec	2,4	2,5	3,0
<u>Gesamtergebnisse</u>					
	C ₃ '-Umwandlung	%	98,7	98,6	98,8
	ACR-Ausbeute	%	0,3	0,4	6,8
35	AA-Ausbeute	%	87,8	87,6	81,4

* Gesamtmenge, die in der ersten Reaktionsstufe und im Zwischenbereich zugeführt wird.

Beispiele 6 bis 9 sowie Vergleichsversuche 5, 6 und 7

Diese Beispiele beziehen sich auf die Untersuchung der Unter-

130024/0731

COPY

BAD ORIGINAL

drückung der spontanen Oxidation von Acrolein. Mit dem Ziel der Bestimmung der Menge der spontanen Oxidation von Acrolein am Auslaß des Reaktors der ersten Stufe werden die Menge der Reaktion innerhalb eines nichtrostenden Stahlrohres, das unmittelbar an das Reaktionsrohr angekoppelt ist, gemessen, wenn die Temperatur des nichtrostenden Stahlrohres und die Packung desselben geändert werden. Die Reaktionsbedingungen der ersten Reaktionsstufe werden konstant gehalten. Die Zusammensetzung der gebildeten Gase sind wesentlich folgenden. In jedem Einzelversuch werden die Zusammensetzung der Gase, wenn sie plötzlich am Auslaß des Reaktionsrohres abgekühlt werden, jeweils gemessen. Aus der entsprechenden Messung der Zusammensetzung der Gase am Auslaß des nichtrostenden Stahlrohres wird die Reaktionsmenge berechnet.

Die Gaszusammensetzung, die in der ersten Reaktionsstufe gebildet wird, ist folgende.

	Acrolein	5,95 %
	Acrylsäure	0,95 %
	Propylen	0,14 %
	Sauerstoff	4,80 %
20	Dampf	35,3 %
	Stickstoff und Rest	52,9 %

Auslaßdruck: 1,0 bar.

Die Beziehung zwischen den Bedingungen der Rohre und der Reaktionsmenge ist in Tabelle 3 angegeben. In Tabelle 3 stellt die Reaktionsmenge die Gesamtausbeuteherabsetzung (Prozent) an Acrolein und Acrylsäure dar.

Tabelle 3

	Innenø (mm)	Länge (mm)	Temper. (°C)	Einwirk.dau. (sec)	Packung (mm)	Reakt.menge (%)
30 Bsp.6	27	1900	280	6,5	-	<0,2
Bsp.7	27	1900	320	6,5	Mullitkugeln (5 mm Durchm.)	<0,2
Bsp.8	27	1900	320	6,5	nichttr.Raschigr. (5 mm Durchm.x2 mm Durch. x 5 mm)	<0,2
35 Bsp.9	21	830	320	1,8	10-Maschennetz*	<0,2
VV. 5	27	1900	300	6,5	-	1,1
VV. 6	27	1900	320	6,5	-	4,6
VV. 7	21	830	320	1,8	-	1,1

* Drahtdurchmesser 0,2 mm, nichtrostender Stahl, 55 g.

130024/0731

COPY

BAD ORIGINAL
BAD ORIGINAL

Aus den Meßwerten des Beispiels 6 und des Vergleichsversuchs 5 erkennt man, daß bei einer Raumtemperatur von 280 °C oder weniger die spontane Oxidationsmenge auf 0,2 Prozent oder weniger herabgesetzt werden kann, auch wenn die Verweildauer groß ist. Aus den Meßergebnissen der Beispiele 7 und 8 sowie des Vergleichsversuchs 6 erkennt man, daß auch bei einer Temperatur von 320 °C eine spontane Oxidation merklich unterdrückt werden kann und vernachlässigbar ist, wenn als Packung Mullitkugeln oder nichtrostende Raschigringe benutzt werden. Aus den Ergebnissen des Beispiels 9 und des Vergleichsversuchs 7 erkennt man, daß ein Drahtnetz eine ähnliche Wirkung hat. Außerdem erkennt man aus den Ergebnissen des Vergleichsversuchs 7, daß ein leeres Rohr als Kühlrohr der ersten Reaktionsstufe ungeeignet ist, daß dort ein Reaktionsverlust von 1,1 Prozent bei 320 °C auftritt, selbst wenn die Verweildauer nur 1,3 sec innerhalb des Rohres mit einem Innendurchmesser von 21 mm beträgt.

Beispiel 10

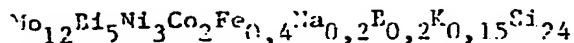
Dieses Beispiel bezieht sich auf eine kontinuierliche Zweistufenreaktion.

Diese Reaktion wird in Reaktoren für die erste Stufe und zweite Stufe durchgeführt, die jeweils einen Mantel-Rohr-Wärmeaustauscherreaktor mit vier Reaktionsrohren aus nichtrostendem Stahl mit jeweils 20 mm Innendurchmesser und 3 m Länge sowie ein umlaufendes Nitratbad als Heizmittel innerhalb des Heizmantels umfassen. Ein Kühlbereich mit vier Rohren des gleichen Durchmesser wie die Reaktionsrohre und 200 mm Länge, die den jeweiligen Reaktionsrohren gegenüberstehen und konzentrisch zu denselben ausgerichtet sind, wird mittels eines Flansches unmittelbar mit dem Auslaß des Reaktors der ersten Stufe verbunden. Die Rohre dieses Kühlbereichs werden auf der Mantelseite durch eine Nitratschmelze gekühlt, die durch Lufteinblasung umgerührt wird. Unmittelbar im Anschluß an diesen Kühlbereich sind Düsen zur Zwischenlufteinleitung vorgesehen. Das Gas am Auslaß des Reaktors der zweiten Stufe wird mittels eines Rohrwärmeaustauschers gekühlt. Eine wäßrige Lösung von Acrylsäure wird mit einem Gas-Flüssigkeits-Abscheider gewonnen.

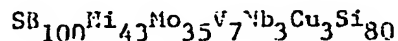
In den Reaktor der ersten Stufe wird ein Katalysator der folgenden Zusammensetzung, der ähnlich wie im Beispiel 1 zubereitet ist, in einer Menge von 700 ml in das Reaktionsrohr gepackt. 200 ml im Einlaßbereich werden mit 100 ml Raschigringen verdünnt. Auf der Auslaßseite jedes Reaktionsrohres befindet sich eine Packung von Raschigringen.

130024/0731

BAD ORIGINAL



Jedes Kühlrohr wird gleichförmig mit etwa 55 g eines 10-Maschen-netzes aus nichtrostendem Stahlraht gepackt. In den Reaktor der zwei-ten Stufe wird ein Katalysator der folgenden Zusammensetzung zur Oxi-
5 dation von Acrolein in einer Menge von 500 ml für jedes Reaktionsrohr gepackt. 150 ml dieses Katalysators sind im Einlaßbereich mit 75 ml Raschigringen, ähnlich wie in den Reaktionsrohren der ersten Stufe, verdünnt.



10 Der beschriebene Reaktor wird zur Durchführung des Verfahrens nach der Erfindung benutzt, indem der Reaktor der ersten Stufe auf eine Temperatur von 320 °C aufgeheizt, die Temperatur am Auslaßkühler auf 260 °C und die Heiztemperatur des Reaktors der zweiten Stufe und 265 °C eingestellt wird. Als Einlaßgas wird ein Gasgemisch von 12
15 Prozent Propylen, 10 Prozent Dampf und 78 Prozent Luft mit einem Durchfluß von 1960 l/h (bezogen auf 0 °C und Atmosphärendruck als Normalbedingungen) in den Reaktor der ersten Stufe eingeleitet. Ein Gasgemisch von 40 Prozent Dampf und 60 Prozent Luft wird durch die
20 die durch das Reaktionssystem strömen, haben einen Druck von 1,0 bar.

Die Reaktionsergebnisse sind in Tabelle 4 angegeben. Es läßt sich keine Änderung in dem Zeitablauf nach dem 3. Tag bis zum 60. Tag beobachten. Es wird möglich, das Verfahren auf stabile Weise im Hin-blick auf die Temperaturbedingungen in verschiedenen Teilen durchzu-
25 führen. Nach Abschluß der Versuche werden die Kühlbereiche, die Zwi-schendüsen und andere Teile auseinandergebaut und untersucht. Dabei werden keine auffälligen Abweichungen oder Veränderungen entdeckt.

Tabelle 4

Verlauf	C ₃ '-Um-	ACR-Ausbeute	AA-Ausbeute	Acrylsäurekonzentration
30 v. Tagen	wandl.			in der Lösung
	(%)	(%)	(%)	Gew.-Prozent)
1 Tag	98,8	0,1	36,5	46,1
3 Tage	98,3	0,2	37,6	46,7
60 Tage	98,1	0,2	37,8	46,9

-26-
Leerseite

FIG. 1

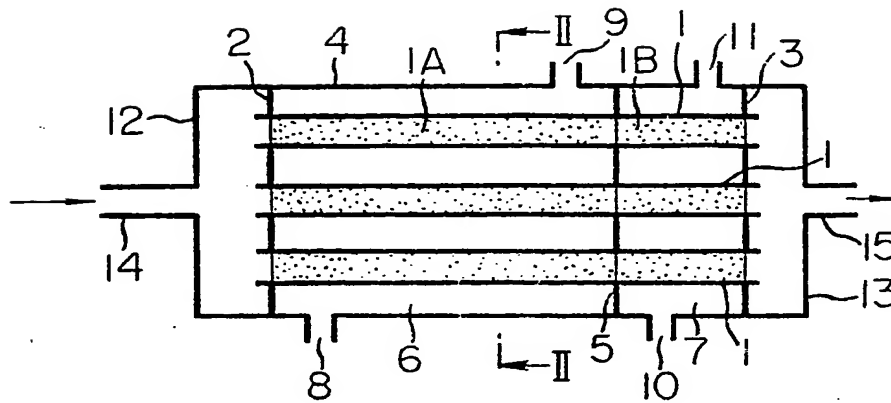
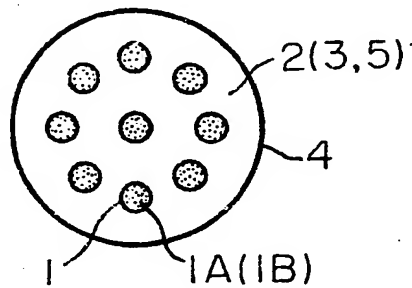


FIG. 2



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.